

Rec'd PCT/PTO 04 APR 2005

PCT/JP03/12698

29.10.03

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2003年 2月26日

出 願 番 号  
Application Number: 特願2003-049844  
[ST. 10/C]: [JP2003-049844]

出 願 人  
Applicant(s): 積水化学工業株式会社

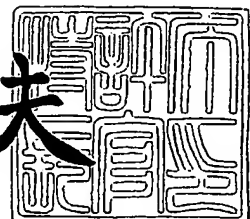
RECEIVED	
19 DEC 2003	
WIPO	PCT

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年12月 8日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



Best Available Copy

【書類名】 特許願  
【整理番号】 03P00196  
【提出日】 平成15年 2月26日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 C08L 65/00

## 【発明者】

【住所又は居所】 大阪府三島郡島本町百山 2 - 1 積水化学工業株式会社  
内

【氏名】 豊嶋 克典

## 【発明者】

【住所又は居所】 大阪府三島郡島本町百山 2 - 1 積水化学工業株式会社  
内

【氏名】 森田 健晴

## 【発明者】

【住所又は居所】 大阪府三島郡島本町百山 2 - 1 積水化学工業株式会  
社内

【氏名】 平池 宏至

## 【特許出願人】

【識別番号】 000002174

【氏名又は名称】 積水化学工業株式会社

【代表者】 大久保 尚武

## 【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2002-290614

【出願日】 平成14年10月 3日

## 【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2002-379933

【出願日】 平成14年12月27日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 005083

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂フィルム、光学フィルム、偏光板保護フィルム及び偏光板

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂 100 重量部とゴム質重合体 5～40 重量部とを含有する熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂組成物を用いてなる熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂フィルムであって、平行光線透過率が 87% 以上であることを特徴とする熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂フィルム。

【請求項 2】 引張弾性率が 900 MPa 以上、かつ、引張破壊伸びが 4～40 %であることを特徴とする請求項 1 記載の熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂フィルム。

【請求項 3】 張力 500 N/25 mm で破断することなく巻き取り可能であることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂フィルム。

【請求項 4】 熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂とゴム質重合体とは、屈折率の差が 0.2 以下であることを特徴とする請求項 1、2 又は 3 記載の熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂フィルム。

【請求項 5】 ゴム質重合体は、スチレン系エラストマーであることを特徴とする請求項 1、2、3 又は 4 記載の熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂フィルム。

【請求項 6】 スチレン系エラストマーは、スチレン成分が 25～50 重量%、ブチレン成分が 25～50 重量%であるスチレンーエチレンーブチレン共重合体であることを特徴とする請求項 5 記載の熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂フィルム。

【請求項 7】 熱可塑性飽和ノルボルネン樹脂組成物は、更に、数平均分子量が 300～1 万の熱可塑性樹脂を含有することを特徴とする請求項 1、2、3、4、5 又は 6 記載の熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂フィルム。

【請求項 8】 請求項 1、2、3、4、5、6 又は 7 記載の熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂フィルムからなることを特徴とする光学フィルム。

【請求項 9】 請求項 1、2、3、4、5、6 又は 7 記載の熱可塑性飽和ノルボ

ルネン系樹脂フィルムからなることを特徴とする偏光板保護フィルム。

【請求項 1 0】 ノルボルネン系樹脂組成物からなる偏光板保護フィルムと偏光子とからなる偏光板であって、

平行光線透過率が 4 0 % 以上であり、

J I S K 6 8 5 4 に準拠した 1 8 0 ° 剥離試験の条件下で、引張速度 3 0 0 mm / m i n、張力 2 . 5 ~ 3 N / 2 5 mm で剥離した場合に破断しないことを特徴とする偏光板。

【請求項 1 1】 9 0 ° C、2 4 時間加熱を行った前後の寸法変化率が 2 % 以下であることを特徴とする請求項 1 0 記載の偏光板。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、高い物理特性と光学特性とを両立した熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂フィルム、光学フィルム、偏光板保護フィルム及び偏光板に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂は、耐熱性、光学特性、透明性、電気特性等において優れた性能を有し、自動車部品、電気・電子部品、光学部品及び建材等に用いるフィルムとしての応用が検討されている。とりわけ、卓上電子計算機、電子時計、ワープロ、自動車、機械類の計器類等の液晶表示装置の偏光板に用いる偏光板保護フィルムとしての応用が期待されている。

【0 0 0 3】

偏光板は、通常、延伸配向したポリビニルアルコール樹脂にヨウ素又は二色性染料を吸着させた偏光子と、偏光子の両面に接着された偏光板保護フィルムからなる。偏光板保護フィルムとして用いる光学フィルムには、光透過性等の光学特性に優れること、収縮性の大きい偏光子の収縮を防止できるだけの力学的強度を有すること、製造工程においてかけられる高温に耐えうる耐熱性を有すること等が求められている。

【0 0 0 4】

従来、偏光板保護フィルムとしては、トリアセチルセルロースからなる光学フィルムが用いられていた。しかし、トリアセチルセルロースからなる光学フィルムは、高い光学特性を有するものの、耐熱性、耐湿性が不十分であり、高温又は高湿雰囲気下で長時間使用すると偏光度の著しい低下、偏光子と保護フィルムとの剥離、トリアセチルセルロースの加水分解による透明性の低下等が起こり、偏光板の性能を低下させるという問題があった。

#### 【0005】

特許文献1には、熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂からなる光学フィルムが開示されている。熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂からなる光学フィルムは、位相差や高透明性等の優れた光学特性に加え、優れた耐熱性を示す。従って、熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂からなる光学フィルムを用いれば、高い光学特性を有する偏光板を得ることが期待できる。

しかしながら、熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂からなる光学フィルムは、非常に脆く、薄膜化が困難であるという問題があった。また、押出成形法により製造しようとしても、引き取り速度が速くなるとフィルムが破断してしまうため、生産性にも問題があった。

#### 【0006】

また、液晶表示装置の製造においては液晶セルに偏光板を貼り合わせる工程が行われるが、貼り合わせの際に気泡や異物を巻き込んだり、偏光板自体に欠陥があったりすることは不可避である。そこで、液晶セルに偏光板を貼り合わせる工程後に検査を行い、欠陥がある場合には偏光板を剥がして高価な液晶セルを再利用する、リワークと呼ばれる工程が行われている。このような再利用を可能にするためには、剥離時に偏光板を容易に剥離できることが必要であるが、脆い熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂からなる偏光板保護フィルムを用いた偏光板では、剥離時に破断してしまったりしてリワーク性に劣るという問題もあった。

#### 【0007】

これに対して、特許文献2には、ノルボルネン開環重合体水素添加物とゴムとを含有してなる樹脂組成物が開示されている。これは、ノルボルネン開環重合体水素添加物にゴムを添加することにより、金属部品のインサート成形に用いたとき

にクラックや成形時のひけが抑えられた成形品が得られ、また、熱可塑性飽和ノルボルネン系ポリマーとの接着性に優れるというものである。この樹脂組成物は、ノルボルネン系樹脂の有する脆さ等の物理特性は改善されていると考えられる。しかしながら、ゴムの添加により、平行光線透過率等の光学特性は著しく低下し、光学フィルムとしては用いることができないものであった。

#### 【0008】

また、特許文献1にも、熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂及びそれと非相溶である配合剤からなり、配合剤がミクロドメインを形成して分散している熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂組成物及びこれからなる光学材料が記載されており、配合剤としてゴム質重合体を用いた場合には、各種の塗料や膜との接着性が改良できる旨が開示されている。しかしながら、十分な光学性能を得るためには、添加するゴム質重合体の量は熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂100重量部に対して0.001～0.8重量部程度とされ、この程度の配合剤の添加では、十分な物理特性の改善は実現できなかった。

#### 【0009】

更に、特許文献3には、熱可塑性飽和ノルボルネン樹脂とゴム成分を溶媒に溶解又は分散し、キャスト法により形成したフィルムが開示されている。これは、熱可塑性飽和ノルボルネン樹脂に対してゴム成分を配合し、伸度を改善するというものである。しかしながら、得られたフィルムは平行光線透過率等の光学特性に劣り、光学フィルムとしては用いることができないものであった。

#### 【0010】

##### 【特許文献1】

特開平5-247324号公報

##### 【特許文献2】

特開平3-106963号公報

##### 【特許文献3】

特開平5-148413号公報

#### 【0011】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記現状に鑑み、高い物理特性と光学特性とを両立した熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂フィルム、光学フィルム、偏光板保護フィルム及び偏光板を提供することを目的とする。

#### 【0012】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明 1 は、熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂 100 重量部とゴム質重合体 5～40 重量部とを含有する熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂組成物を用いてなる熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂フィルムであって、平行光線透過率が 87% 以上である熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂フィルムである。

#### 【0013】

本発明 2 は、ノルボルネン系樹脂組成物からなる偏光板保護フィルムと偏光子とからなる偏光板であって、平行光線透過率が 40% 以上であり、JIS K 6854 に準拠した 180° 剥離試験の条件下で、引張速度 300 mm/min、張力 2.5～3 N/25 mm で剥離した場合に破断しない偏光板である。

以下に本発明を詳述する。

#### 【0014】

本発明 1 の熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂フィルムは、熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂とゴム質重合体を含有する熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂組成物を用いてなるものである。

本明細書において熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂とは、ノルボルネン系重合体の水素添加物又はノルボルネン系共重合体の水素添加物であって、水素添加率が 50% 以上であるものを意味する。

#### 【0015】

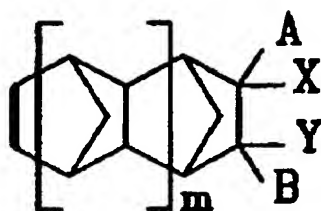
上記ノルボルネン系重合体としては特に限定されないが、例えば、下記一般式 (1) で表される少なくとも 1 種のノルボルネン系単量体を重合してなるものが好適に用いられる。

上記ノルボルネン系共重合体としては特に限定されないが、例えば、下記一般式 (1) で表される少なくとも 1 種のノルボルネン系単量体とこれと共重合可能な共重合性単量体とを共重合してなるものが好適に用いられる。



【0016】

【化1】



(1)

【0017】

式中、A、Bは水素原子又は炭素数1～10の炭化水素基を表し、X、Yは水素原子、ハロゲン原子又は有機基を表し、mは0又は1を表す。

【0018】

上記一般式(1)で表されるノルボルネン系単量体としては特に限定されないが、例えば、8-カルボキシメチルテトラシクロ〔4.4.0.1<sup>2.5</sup>.1<sup>7.10</sup>〕-3-ドデセン、8-メチル-8-カルボキシメチルテトラシクロ〔4.4.0.1<sup>2.5</sup>.1<sup>7.10</sup>〕-3-ドデセン、5-カルボキシメチル-ビスシクロ〔2.2.1〕-2-ヘプテン等の官能基を有するもの；シクロペンテン、シクロオクテン、1,5-シクロオクタジエン、1,5,9-シクロドデカトリエン等のシクロオレフィン類；ビスシクロ〔2.2.1〕-2-ヘプテン、トリシクロ〔5.2.1.0<sup>2.6</sup>〕-8-デセン、トリシクロ〔5.2.1.0<sup>2.6</sup>〕-3-デセン、トリシクロ〔6.2.1.0<sup>1.8</sup>〕-9-ウンデセン、トリシクロ〔6.2.1.0<sup>1.8</sup>〕-4-ウンデセン、テトラシクロ〔4.4.0.1<sup>2.5</sup>.1<sup>7.10</sup>〕-3-ドデセン、ペンタシクロ〔6.5.1.1<sup>3.6</sup>.0<sup>2.7</sup>.0<sup>9.13</sup>〕-4-ペンタデセン、ペンタシクロ〔6.6.1.1<sup>3.6</sup>.0<sup>2.7</sup>.0<sup>9.14</sup>〕-4-ヘキサデセン、ペンタシクロ〔6.5.1.1<sup>3.6</sup>.0<sup>2.7</sup>.0<sup>9.13</sup>〕-11-ペンタデセン、ジシクロペンタジエン、ペンタシクロ〔6.5.1.1<sup>3.6</sup>.0<sup>2.7</sup>.0<sup>9.13</sup>〕-ペンタデカ-4,11-ジエン等のポリシクロアルケン等が好適である。なかでも、上記一般式(1)においてmが1であるテトラシクロドデセン誘導体が、ガラス転移温度の高い重合体を得られる点で好適である。これらのノルボルネン系単量体は単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

## 【0019】

上記一般式(1)で表されるノルボルネン系単量体と共重合可能な共重合性単量体としては特に限定されず、例えば、ノルボルネン骨格を有しない環状オレフィン系単量体が挙げられる。上記ノルボルネン骨格を有しない環状オレフィン系単量体としては特に限定されず、例えば、シクロオクタジエン、シクロオクテン、シクロヘキセン、シクロドデセン、シクロドデカトリエン等が挙げられる

## 【0020】

上記一般式(1)で表されるノルボルネン系単量体を重合する方法、又は、上記一般式(1)で表されるノルボルネン系単量体とこれと共重合可能な共重合性単量体とを共重合する方法としては特に限定されず、例えば、開環メタセシス重合、付加重合等の従来公知の方法を用いることができる。

## 【0021】

上記ノルボルネン系重合体又はノルボルネン系共重合体に水素添加する方法としては特に限定されず、例えば、ウィルキンソン錯体、酢酸コバルト／トリエチルアルミニウム、ニッケルアセチルアセテート／トリイソブチルアルミニウム、パラジウム－カーボン、ルテニウム錯体、ルテニウム－カーボン、ニッケル－珪藻土等の従来公知の触媒を用いる方法等が挙げられる。また、重合の際にルテニウムアルキリデン錯体、ルテニウムビニリデン錯体、ルテニウムフィッシャーカルベン錯体等のメタセシス重合性を示す錯体を用いる場合には、水素添加触媒を加えることなく水素加圧によって水素化が行え、重合と水素化のステップを連続で行うことができる。

上記水素添加は、触媒の種類により均一系または不均一系で、通常1～200気圧の水素圧下、0～250℃の条件で行われる。

## 【0022】

上記熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂とは、上記ノルボルネン系重合体又は上記ノルボルネン系共重合体を水素添加率が50%以上となるように水素添加したものであるが、水素添加率の好ましい下限は70%、より好ましい下限は80%である。水素添加率が50%未満であると、得られる本発明1の熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂フィルムの耐光性、耐熱劣化性が劣る。

## 【0023】

上記熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂のポリスチレン換算による数平均分子量の好ましい下限は1万、好ましい上限は100万である。1万未満であると、得られる本発明1の熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂フィルムの力学強度が不足することがあり、100万を超えると、熔融成形性が著しく低下することがある。より好ましい下限は1万5000、より好ましい上限は70万である。

## 【0024】

上記熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂のガラス転移温度の好ましい下限は70℃、好ましい上限は180℃である。70℃未満であると、得られる本発明1の熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂フィルムの耐熱性が劣ることがあり、180℃を超えると成形が困難になることがある。

## 【0025】

上記熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂組成物は、ゴム質重合体を含有する。本明細書においてゴム質重合体とは、ハードセグメントとソフトセグメントとからなる重合体であって、ソフトセグメントのガラス転移温度が25℃以下であるものを意味する。

上記ゴム質重合体としては特に限定されず、例えば、スチレンーブタジエンブロック共重合体、水素化スチレンーブタジエンブロック共重合体、スチレンーイソプレンブロック共重合体、水素化スチレンーイソプレンブロック共重合体等の芳香族ビニルー共役ジエン系ブロック共重合体や、低結晶性ポリブタジエン樹脂、エチレンープロピレンエラストマー、スチレングラフトエチレンープロピレンエラストマー、熱可塑性ポリエステルエラストマー、エチレン系アイオノマー樹脂等の熱可塑性エラストマー等が挙げられる。これらのゴム質重合体は、エポキシ基、カルボキシル基、ヒドロキシル基、アミノ基、酸無水物基、オキサゾリン基等の特定の官能基によって変性されたものであってもよい。なかでも、スチレン系エラストマーが好適である。

## 【0026】

上記スチレン系エラストマーとしては、得られる本発明1の熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂フィルムの光学特性を損なうことなく引張弾性率、引張破壊伸び等

の物理特性を改善できるものであれば特に限定されず、例えば、スチレンセグメントとガラス転移温度が25℃以下のセグメントとからなる共重合が挙げられる。例えば、スチレンと、ブチレン、イソブチレン、プロピレン、イソプロピレン、エチレン等の炭化水素との共重合体等が挙げられる。なかでも、スチレンーエチレンーブチレン共重合体（SEBS）やスチレンーエチレンープロピレン共重合体等が好ましい。特に、スチレン成分25～50重量%、ブチレン成分25～50重量%であるスチレンーエチレンーブチレン共重合体は、極めて高い光学特性と物理特性とを両立した光学フィルムが得られることから好適である。これは、熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂との屈折率が極めて近く、ゴムの性質を効率よく付与できかつ弾性率の低下も小さいため、熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂の特性を損なわないためと考えられる。

#### 【0027】

上記熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂とゴム質重合体とは、屈折率の差が0.2以下であることが好ましい。0.2を超えると、得られる本発明1の熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂フィルムの透明性、残留位相差等が悪化したり、光学的な歪み等を生じやすくなったりすることがある。より好ましくは0.1以下、更に好ましくは0.05以下、特に好ましくは0.03以下である。

#### 【0028】

また、上記熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂組成物を熔融混合により調製する場合には、成形温度における上記熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂の粘度（ $\eta_{\text{ノルボルネン}}$ ）とゴム質重合体の粘度（ $\eta_{\text{ゴム}}$ ）との比（ $\eta_{\text{ゴム}}/\eta_{\text{ノルボルネン}}$ ）が1に近いことが好ましい。粘度比が1に近いと、上記熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂中に上記ゴム質重合体を微分散させることができる。好ましい下限は0.3、好ましい上限は1であり、より好ましい下限は0.5である。

#### 【0029】

上記熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂組成物における上記熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂組成物100重量部に対する上記ゴム質重合体の含有量の下限は5重量部、上限は40重量部である。5重量部未満であると、本発明1の熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂フィルムの十分な物理特性の改善効果が得られず、40重

量部を超えると、得られる本発明の熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂フィルムの光学特性が劣る。好ましい下限は10重量部、好ましい上限は30重量部である。

#### 【0030】

上記熱可塑性飽和ノルボルネン樹脂組成物は、更に、熱可塑性樹脂を含有することが好ましい。上記熱可塑性樹脂を含有することにより、上記熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂とゴム質重合体との相溶性が向上し、得られる本発明1の熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂フィルムの光学特性が向上することがある。

上記熱可塑性樹脂としては特に限定されないが、熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂との相溶性に優れることからオレフィン系樹脂が好適である。

#### 【0031】

上記熱可塑性樹脂の数平均分子量の好ましい下限は300、好ましい上限は1万である。300未満であると、ブリードアウト等の問題が生ずることがあり、1万を超えると、相溶性向上効果が得られないことがある。より好ましい下限は500、より好ましい上限は5000であり、更に好ましい下限は600、更に好ましい上限は2000である。

#### 【0032】

上記熱可塑性樹脂は、上記熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂との屈折率差が0.2以下であることが好ましい。0.2を超えると、得られる本発明1の熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂フィルムの透明性が劣ることがある。より好ましくは0.1以下である。

また、上記熱可塑性樹脂を溶融混練法にて熱可塑性飽和ノルボルネン樹脂組成物に配合する場合には、上記熱可塑性樹脂としては、熱重量分析において空気雰囲気下での2重量%分解温度が230℃以上であることが好ましい。より好ましくは250℃以上、更に好ましくは270℃以上である。

#### 【0033】

このような性質を有する熱可塑性樹脂のうち市販されているものとしては、例えば、トーネックス社製「エスコレッツ」、ヤスハラケミカル社製「クリアロン」、荒川化学社製「アルコン」等が挙げられる。

## 【0034】

上記熱可塑性飽和ノルボルネン樹脂組成物は、本発明の目的を阻害しない範囲で必要に応じて、2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール、2-(1-メチルシクロヘキシル)-4, 6, ジメチルフェノール、2, 2-メチレンビス-(4-エチル-6-*t*-ブチルフェノール)、トリス(ジ-*n*-ニルフェニルホスファイト)等の酸化防止剤; *p*-*t*-ブチルフェニルサリシレート、2, 2'-ジヒドロキシ-4-メトキシ-ベンゾフェノン、2-(2'-ジヒドロキシ-4'-*m*-オクトキシフェニル)ベンゾトリアゾール等の紫外線吸収剤; パラフィンフェノス、硬化油等の滑剤; ステアロアジトプロピルジメチル- $\beta$ -ヒドロキシエチルアンモニウムトレート等の帯電防止剤等を含有してもよい。

## 【0035】

本発明1の熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂フィルムは、平行光線透過率が87%以上である。87%未満であると、偏光板保護フィルム等の用途には用いることが困難となる。好ましくは89%以上である。

## 【0036】

本発明1の熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂フィルムは、残留位相差が15nm以下であることが好ましい。15nmを超えると、偏光板保護フィルムとして用いた場合に光洩れ等の原因となることがある。より好ましくは10nm以下である。

## 【0037】

本発明1の熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂フィルムは、JIS K 7113に準じて測定した引張弾性率が900MPa以上であることが好ましい。900MPa未満であると、本発明1の熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂フィルムを偏光板保護フィルムとして用いた場合に、偏光子の収縮を抑えることができないことがある。より好ましくは1000MPa以上である。

## 【0038】

本発明1の熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂フィルムは、JIS K 7113に準じて測定した引張破壊伸びの好ましい下限が4%、好ましい上限が40%である。4%未満であると、破断しやすくなることから本発明1の熱可塑性飽和ノ

ルボルネン系樹脂フィルムを偏光板保護フィルムとして用いた場合に、偏光板のリワーク性が劣ることがあり、40%を超えると、耐久試験、特に耐熱劣化試験を行うと偏光板の寸法変化が大きくなり、光学特性の変化や液晶セルからの剥離が発生しやすくなることがある。より好ましい下限は6%、より好ましい上限は35%であり、更に好ましい下限は8%である。

#### 【0039】

本発明1の熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂フィルムは、室温において張力500N/25mmで破断することなく巻き取り可能であることが好ましい。これにより大量生産が可能になり、コストを大幅に削減することができる。

#### 【0040】

本発明1の熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂フィルムの厚さは特に限定されないが、平均膜厚が100 $\mu$ m以下であるときに、上述の光学特性及び物理特性を満たすものであることが好ましい。従来の熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂からなる光学フィルムでは、平均膜厚を100 $\mu$ m以下にすると非常に脆くなり、製造が困難なことに加え、これを偏光板保護フィルムとして用いると偏光板はリワーク性に劣るものとなった。より好ましくは、平均膜厚が50 $\mu$ m以下であるときに、上述の光学特性及び物理特性を満たすものであることである。平均膜厚50 $\mu$ m以下で上述の光学特性及び物理特性を満たすものであると、コストも大幅に削減することができ、極めて価値が高い。平均膜厚の下限についても特に限定されないが、光学フィルムや偏光板保護フィルム等として用いることを考えれば、好ましくは平均膜厚が25 $\mu$ m以上、より好ましくは平均膜厚が20 $\mu$ m以上であるときに、上述の光学特性及び物理特性を満たすものであることが好ましい。

#### 【0041】

従来は、このような光学特性及び物理特性を両立した熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂フィルムはなかったが、本発明者らは、鋭意検討の結果、熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂フィルム中における上記熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂とゴム質重合体との状態を制御することにより、光学特性及び物理特性を両立できることを見出し、本発明を完成するに至った。

即ち、本発明1の熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂フィルムを四酸化ルテニウム

等により染色した後、約  $0.05\ \mu\text{m}$  の厚さにスライスし、その断面を透過型電子顕微鏡を用いて観察したときに、上記熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂のマトリックス中に、上記ゴム質重合体が糸状又は帯状に一定方向に配向して配列しているような状態になったときに、熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂フィルムは上述の光学特性と物理特性とを両立することができる。このような状態にある本発明 1 の熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂フィルムの透過型電子顕微鏡像の 1 例を示す模式図を図 1 に示した。

図 1 においては、熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂 1 からなるマトリックス中に、ゴム質重合体 2 が糸状又は帯状に一定方向に配向して配列している。糸状又は帯状のゴム質重合体の大きさは特に限定されないが、幅  $10\ \text{nm}$ 、厚さ数百  $\text{nm}$ 、長さ  $1\sim 5\ \mu\text{m}$  程度であることが好ましい。

なお、図 1 中の矢印は、熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂フィルムの厚さ方向を示すものであり、この方向での平行光線透過率等の光学特性が問題となる。

#### 【0042】

このような特定の構造をとるときには、本発明 1 の熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂フィルムは高い光学特性及び物理特性を両立できる。これは、本発明の熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂フィルムを厚さ方向から見たとき、熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂中に、ゴム質重合体が、厚さが数百  $\text{nm}$  程度、即ち可視光の波長以下の棒状又は帯状で分散していることから、十分に物理特性を向上させる程の大量のゴム質重合体を配合した場合でも、透明なフィルムが得られるためと考えられる。

#### 【0043】

更に、本発明 1 の熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂フィルムにおいては、熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂からなるマトリックス中に、糸状又は帯状に一定方向に配向して配列しているゴム質重合体を詳細に観察したときに、少なくとも一部の糸状又は帯状のゴム質重合体の内側に熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂の層が取り込まれているような構造をとることがより好ましい。このような構造の 1 例を図 1 b に示した。

図 1 b においては、熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂 1 からなるマトリックス中



の、糸状又は帯状のゴム質重合体 2 の更に内側に熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂 1 が認められる。このような構造は一般にサラミ構造と呼ばれる。本発明 1 の熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂フィルムがサラミ構造を有する場合には、更に、物理性能が向上する。

これは、本発明 1 の熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂フィルムを引っ張る等して力をかけた場合に、まず、このサラミ構造をとる熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂とゴム質重合体との界面に応力が集中し、フィルムを破断等するための力が緩和されるためではないかと考えられる。

#### 【0044】

一方、例えば、特許文献 3 等の従来の熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂フィルムを透過型電子顕微鏡を用いて観察すると、熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂からなるマトリックス中に、不規則に凝集したゴム質重合体が浮かんだ構造が観察される。このような状態の 1 例を示す模式図を図 2 に示した。

図 2 においては、熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂 1 からなるマトリックス中に、種々の大きさのゴム質重合体 2 の凝集塊が不規則に配置されている。

このような状態にある熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂フィルムでは、フィルム内部で光が散乱してしまうことから、大量のゴム質重合体を配合した場合には充分な光学特性が得られなくなると考えられる。

#### 【0045】

本発明 1 の熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂フィルムを製造する方法としては特に限定されないが、例えば、上記熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂とゴム質重合体及び必要に応じて各種添加剤を十分に混合して熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂組成物を調製した後、溶融押出する方法等が好適である。

溶融押出することにより、上述の熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂からなるマトリックス中に、ゴム質重合体が糸状又は帯状に一定方向に配向して配列している構造を得ることができ、光学特性と物理特性とを両立した本発明 1 の熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂フィルムを得ることができる。

#### 【0046】

上記熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂組成物を調製する方法としては特に限定さ

れず、例えば、一軸混練機、ミキサー、二軸混練機等を用いて熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂のガラス転移温度よりも50～150℃高い温度で溶融混練する方法；超臨界条件下で混練する方法；適当な溶剤に溶解した後、凝固法、キャスト法又は直接乾燥法により溶剤を除去する方法等が挙げられる。

上記溶融押出する方法としては特に限定されず、従来公知の方法を用いることができ、例えば、Tダイスによりフィルム成形する方法等が挙げられる。

この場合、熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂組成物の調製とフィルム成形とを一連の工程で行ってもよいし、熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂組成物をいったんペレット状に調製した後に、このペレットを用いてフィルム成形してもよい。

#### 【0047】

本発明1の熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂フィルムは、上述のように高い光学特性と物理特性とを両立していることから、光学フィルムとして好適に用いることができる。

本発明1の熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂フィルムからなる光学フィルムもまた、本発明の1つである。

#### 【0048】

本発明1の熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂フィルムは、また、偏光板保護フィルムとして好適に用いることができる。

本発明1の熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂フィルムからなる偏光板保護フィルムもまた、本発明の1つである。

#### 【0049】

本発明の偏光板保護フィルムは、光学特性を損なわない範囲で、偏光子との貼り合わせ性を向上させる目的で、表面の水による接触角が40～50度程度になるようにコロナ放電処理等を施してもよい。

#### 【0050】

本発明2は、ノルボルネン系樹脂組成物からなる偏光板保護フィルムと偏光子とからなる偏光板であって、平行光線透過率が40%以上であり、JIS K 6854に準拠した180°剥離試験の条件下で、引張速度300mm/min、張力2.5～3N/25mmで剥離した場合に破断しない偏光板である。

## 【0051】

上記偏光子としては特に限定されず、従来公知のものを用いることができ、例えば、延伸配向したポリビニルアルコール樹脂にヨウ素又は二色性染料を吸着させたもの等を用いることができる。

## 【0052】

本発明2の偏光板は、JIS K 6854に準拠した180°剥離試験の条件下で、引張速度300mm/min、張力2.5～3N/25mmで剥離した場合に破断しないものである。

通常、偏光板と液晶セルとは、ポリビニルアルコール等からなる偏光子が熱収縮しようとして生じる応力によっても剥離することなく、偏光板全体の寸法変化を抑えられる程度の強度で接着していることが求められる。このために必要な接着力は、少なくともJIS K 6854に準拠した180°剥離試験で引張速度300mm/minで測定したときの剥離強度で2.5～3N/25mm程度であると考えられる。従って、JIS K 6854の180°剥離試験の条件下で、引張速度300mm/min、張力2.5～3N/25mmで剥離した場合に破断しない性質を有する本発明2の偏光板は、リワーク性に優れる。

## 【0053】

本発明2の偏光板は、平行光線透過率が40%以上である。40%未満であると、液晶用の偏光板として用いた場合に表示される画像の明るさが不十分となり、画像が見にくくなる等の不具合が生じる。

## 【0054】

本発明2の偏光板は、90℃、24時間加熱を行った前後の寸法変化率が2%以下であることが好ましい。2%を超えると、寸法変化の際に生じる応力によって偏光板と液晶セルとが剥離しないためには、3N/25mmを超える高い強度で接着させることが必要となり、リワーク性が劣ることがある。

## 【0055】

本発明2の偏光板を作製する方法としては特に限定されず、例えば、上記偏光子と本発明1の熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂フィルムからなる本発明の偏光板保護フィルムとをポリウレタン系、ポリエステル系、ポリアクリル系等の接着剤

；アクリル系、シリコン系、ゴム系の粘着剤等の従来公知の（粘）接着剤を用いて接着する方法等が挙げられる。なお、接着の際には、偏光子の偏光機能が低下しない程度の穏やかな条件で加熱圧着してもよい。

本発明 2 の偏光板は、極めて高い光学特性を示し、更に極めて高いリワーク性をも有する。

#### 【0056】

##### 【実施例】

以下に実施例を掲げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

#### 【0057】

##### （実施例 1）

##### （1）熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂の調製

窒素ガスで置換した反応容器内に、下記式（2）で表されるノルボルネン系単量体 8-メチルー 8-カルボキシメチルトトラシクロ〔4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>〕-3-ドデセン 500 g、1,2-ジクロロエタン 200 mL、分子量調節剤として 1-ヘキセン 3.1 g、触媒として濃度 0.07 M の 6 塩化タングステン／クロロベンゼン溶液 90 mL、濃度 0.15 M のパラアルデヒド／1,2-ジクロロエタン溶液 70 mL、及び、濃度 0.7 M のトリイソブチルアルミニウム／トルエン溶液 37 mL を加え、60℃で 8 時間反応させることによりノルボルネン系単量体の開環重合体 440 g を得た。

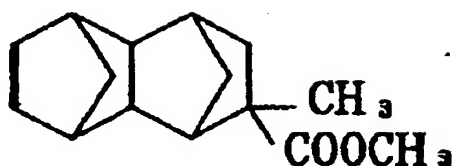
#### 【0058】

得られた開環重合体を 9000 mL のテトラヒドロフランに溶解し、パラジウム含量が 5 重量％のパラジウム-アルミナ触媒 45 g を加え、水素ガスを圧力が 9.8 MPa となるよう仕込んで、140℃で 5 時間水素添加反応させた。水素添加反応後、触媒を濾別し、濾液を塩酸酸性の大過剰量のメタノール中に注いで、熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂を得た。

得られた熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂は、水素添加率が実質上 100％、数平均分子量（M<sub>n</sub>）が 28000、ガラス転移温度が 171℃、屈折率が 1.51 であった。

【0059】

【化2】



(2)

【0060】

(2) 熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂フィルムの作製

得られた熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂とスチレン系エラストマー（旭化成社製、タフテック1041：屈折率1.51）とを90：10の重量比で2軸溶融押出機に供給して270℃で溶融混合し、Tダイスにより厚さ40 $\mu$ mの熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂フィルムを押出成形した。このときフィルムの巻き取り速度を30m/minとした。

【0061】

(3) 偏光板の作製

ポリビニルアルコール（鹸化度：99モル%）の未延伸フィルム（厚さ：75 $\mu$ m）を室温の水で洗浄した後、縦一軸方向に5倍延伸を行い、この延伸状態を保持したままでヨウ素0.5重量%及びヨウ化カリウム5重量%を含有する水溶液中に浸漬した後、更にホウ酸10重量%及びヨウ化カリウム10重量%を含有する50℃の水溶液中で5分間架橋処理を行うことにより、偏光子を作製した。

【0062】

得られた熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂フィルムを偏光板保護フィルムとして用いた。

まず、フィルム表面の偏光子と積層する側の面にコロナ放電処理を施した。コロナ放電処理後の偏光板保護フィルム表面の水による接触角は42～44度であった。次いで、2液混合型水性ウレタン系接着剤（東洋モートン社製、EL-436A/B）のA剤/B剤＝10/3（重量比）の混合物を固形分が10重量%となるように水で希釈して接着剤溶液を調製し、ワイヤーバー#8を用いて偏光板保護フィルムのコロナ放電処理面に塗工し、これを偏光子の両面に貼り付けて積

層体を得た。

得られた積層体を 45℃の恒温槽中で 72 時間保持し、乾燥、養生を行って、偏光板を作製した。

#### 【0063】

##### (実施例 2)

実施例 1 で調製した熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂とスチレン系エラストマー（クレイトンポリマー社製、G1652：屈折率 1.52）とを 90：10 の重量比で 2 軸溶融押出機に供給して 270℃で溶融混合し、T ダイスにより厚さ 30 μm の熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂フィルムを押出成形した。このときフィルムの巻き取り速度を 25 m/min とした。

得られた熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂フィルムを偏光板保護フィルムとして用い、実施例 1 と同様の方法により、偏光板を作製した。

#### 【0064】

##### (比較例 1)

実施例 1 で調製した熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂とスチレン系エラストマー（クレイトンポリマー社製、G1652：屈折率 1.52）とを 90：10 の重量比でトルエンに溶解した溶液を調製し、この溶液を用いてキャスト法にて厚さ 40 μm の熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂フィルムを得た。

得られた熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂フィルムは、熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂とスチレン系エラストマーとが相分離を起こして、不均一、不透明なフィルムとなった。

得られた熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂フィルムを偏光板保護フィルムとして用い、実施例 1 と同様の方法により、偏光板を作製した。

#### 【0065】

実施例 1、2 及び比較例 1 で作製した熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂フィルムについて、以下の方法により平行光線透過率、残留位相差、引張弾性率及び引張破壊伸びを測定した。また、実施例 1 で作製した熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂フィルムについて、以下の方法により透過電子顕微鏡を用いて観察を行った。更に、実施例 1、2 及び比較例 1 で作製した偏光板について、以下の方法により

平行光線透過率を測定し、また、剥離時の破断の有無を評価した。

結果を表 1 及び図 1 に示した。

【0066】

(1) 熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂フィルムの平行光線透過率の測定

JIS K 7150 に準じて測定を行った。

【0067】

(2) 熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂フィルムの残留位相差の測定

自動複屈折計 (王子計測機器社製、KOBRA-21ADH) を用い、測定波長 590 nm で測定を行った。

【0068】

(3) 熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂フィルムの引張弾性率及び引張破壊伸びの測定

JIS K 7113 に準じて、TENSILON (ORIENTEC 社製) を用いて、下記の条件にて測定を行った。

チャック間距離 150 mm

フィルム幅 20 mm

引張速度 20 mm/分

【0069】

(4) 熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂フィルムの透過型電子顕微鏡による観察  
熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂フィルムを四酸化ルテニウム等により染色した後、ミクロトームを用いて押出成形時の流れ方向 (MD) と幅方向 (TD) に約  $0.05 \mu\text{m}$  の厚さにスライスし、それぞれの断面を透過型電子顕微鏡 (日本電子社製、JEM-1200EX II) を用いて観察し、写真撮影を行った。

【0070】

(5) 偏光板の平行光線透過率の測定

JIS K 7150 に準じて測定を行った。

【0071】

(6) 偏光板の剥離時の破断の有無の評価

<粘着剤及びノンサポートテープの調整>

アクリル酸ブチル 94.8 重量部、アクリル酸 5 重量部及び 2-ヒドロキシエチルメタクリレート 0.2 重量部を、過酸化ベンゾイル 0.3 重量部の存在下、酢酸エチルを溶媒として共重合を行い、重量平均分子量 ( $M_w$ ) 120 万、分子量分布 3.9 のアクリル系ポリマーの酢酸エチル溶液を得た。

得られたアクリル系ポリマーの酢酸エチル溶液にトルエンを加えて希釈し、アクリル系ポリマーの 13 重量%のトルエン溶液とし、イソシアネート架橋剤（日本ポリウレタン社製、コロネート L）2 重量部を添加して攪拌して粘着剤を調製した。

得られた粘着剤を離型フィルム上に塗布し、発泡しないように 60℃、5 分間、100℃、5 分間の 2 段階で乾燥した後、更に軽剥離タイプの離型フィルムを粘着剤面にラミネートして仮止めし、乾燥後の厚さ（平均値）が 25  $\mu\text{m}$  のノンサポートテープを作製した。

#### 【0072】

##### <試験片の作製>

ノンサポートテープの軽剥離側の離型フィルムを剥がし、偏光板の片面にラミネートして偏光板粘着シートを作製した。得られた偏光板粘着シートを偏光子吸収軸の角度が長辺に対して 0 度及び 90 度の角度をなすように 25 mm × 150 mm の短冊状に切り出した。次いで、ノンサポートテープの離型フィルムを剥がして、厚さ 1.1 mm の無アルカリガラスに 19.6 N 圧着ローラーを用いて貼り付けた。これを 20 分間室温放置させて、試験片とした。

#### 【0073】

##### <剥離試験>

得られた偏光子吸収軸の角度が長辺に対して 0 度である試験片と偏光子吸収軸の角度が長辺に対して 90 度の角度である試験片のそれぞれについて、TENSILON (ORIENTEC 社製) を用いて JIS K 6854 に準拠した 180° 剥離試験の条件下で、引張速度 300 mm/min で剥離した場合の偏光板の状態を目視により観察して、以下の基準により評価した。なお、このときの剥離力は約 3 N / 25 mm であった。

○：破断することなく完全にガラス板から剥離した



×：剥離の途中で破断してしまい、一部がガラス板上に残った

【0074】

【表1】

	熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂フィルムの評価				偏光板の評価		
	引張弾性率 (MPa)	引張破断伸び (%)	平行線透過率 (%)	残留位相差 (nm)	平行線透過率 (%)	剥離時の破断 0度試験片 90度試験片	
実施例1	1590	13	92	6	42	○	○
実施例2	1610	16	91	5	42	○	○
比較例1	1500	8	70	5	35	×	×

【0075】

【発明の効果】

本発明によれば、高い物理特性と光学特性とを両立した熱可塑性飽和ノルボルネ

ン系樹脂フィルム、光学フィルム、偏光板保護フィルム及び偏光板を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂フィルムの断面の透過型電子顕微鏡写真像の 1 例を示す模式図である。

【図 2】

従来の熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂フィルムの断面の透過型電子顕微鏡写真像の 1 例を示す模式図である。

【図 3】

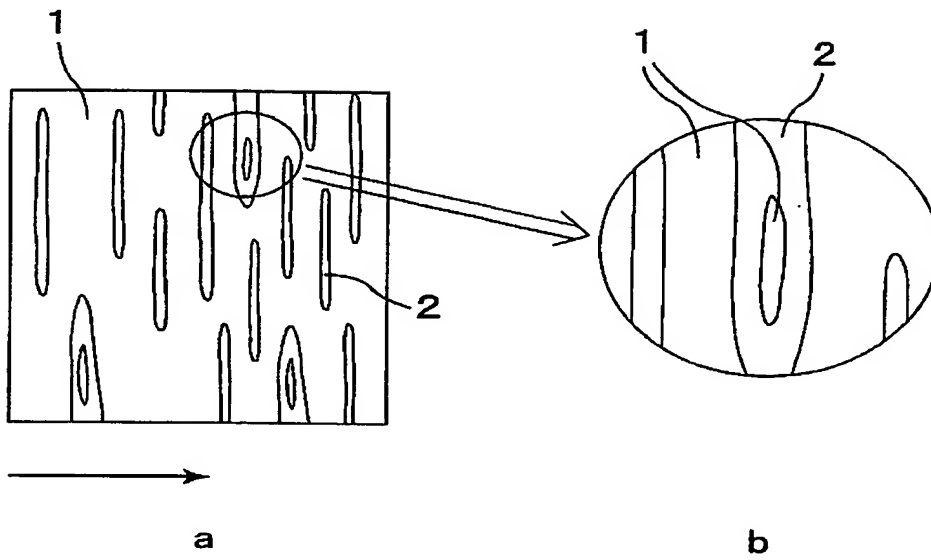
実施例 1 で作製した熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂フィルムの断面の透過型電子顕微鏡写真像である。

【符号の説明】

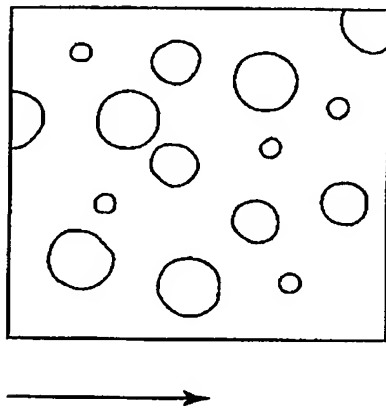
- 1 熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂
- 2 ゴム質重合体

【書類名】 図面

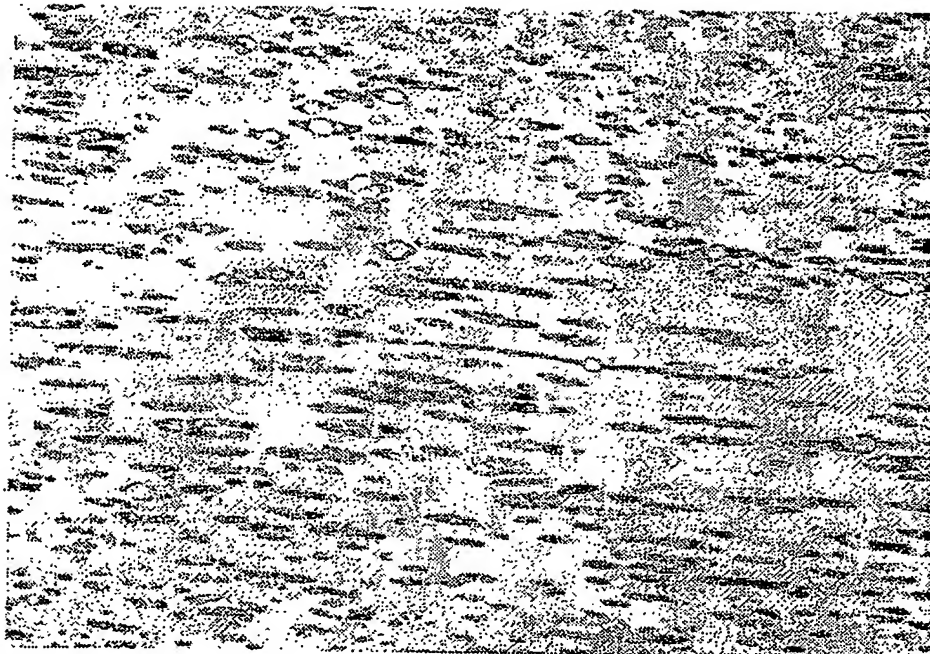
【図 1】



【図 2】



【図 3】



TD



MD

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高い物理特性と光学特性とを両立した熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂フィルム、光学フィルム、偏光板保護フィルム及びこれを用いてなる偏光板を提供する。

【解決手段】 熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂 1 0 0 重量部に対してゴム質重合体 5 ～ 4 0 重量部を含有する熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂組成物を用いてなる熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂フィルムであって、平行光線透過率が 8 7 % 以上である熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂フィルム。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 0 4 9 8 4 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 2 1 7 4 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 9 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市北区西天満 2 丁目 4 番 4 号

氏 名

積水化学工業株式会社